

Original document

## ELECTRODE FOR AN ALKALINE CELL

Patent number: DE2161373  
Publication date: 1973-06-14  
Inventor: MARDERSTEIG HANS-GEORG DIPL CH  
Applicant: VARTA AG  
Classification:  
- international: **H01M4/04; H01M4/04**; (IPC1-7): H01M13/00  
- european:  
Application number: DE19712161373 19711210  
Priority number(s): DE19712161373 19711210

Report a data error here

Abstract not available for DE2161373

Abstract of corresponding document: **GB1419785**

1419785 Cell electrode manufacture VARTA BATTERIE AG 1 Dec 1972 [10 Dec 1971]  
55585/72 Heading H1B In the manufacture of an electrode for an alkaline cell, dry silver (II) oxide powder is mixed with dry P.T.F.E. powder and the mixture is subsequently formed into an electrode solely by compression, with or without a supporting material, by subjecting the mixture to a pressure of from 0.5 to 3.0 t./sq. cm. Preferably the P.T.F.E. has a particle size of from 10-50 Å and is present in an amount of 1-10% by weight of the silver oxide powder. The dry silver (II) oxide powder may also include some particulate silver. Initially the P.T.F.E. powder is mixed with 10% by weight of the silver powder, the remainder of which is added subsequently. The pressure employed on the mixture to form the electrodes is preferably 1 t./sq. cm. A silver, copper or silver-plated copper support for the electrode in the form of a net, fabric or nail-perforated or sintered foil may be provided.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Description of corresponding document: **GB1419785**

(54)ELECTRODE FOR AN ALKALINE CELL

(71) We, VARTA BATTERIE AG, a

German company, of Stockener Strasse 351, 300 Hannover, Federal Republic of Germany, formerly of Gundelhardstrasse 72, 6233 Kellheim/Taunus, Germany, do hereby declare the invention, for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement

The invention relates to a method of manufacturing an electrode for alkaline cells.

Electrodes having silver oxide as the electrochemically active mass are generally manufactured by converting by formation loose or loosened structures or bodies of elementary silver into silver oxide.

In this method, silver powder may be sintered directly, or the starting material may be silver oxide which initially applied in the form of a paste to a support, whereupon the green compacts are converted thermally by suitable heating into agglomerated or sintered elementary silver powder which is finally re-pressed. Electrodes manufactured via silver oxide may be more readily formed; the electrodes thus consist usually of a sintered skeleton which frequently contains a reinforcement and conductor in the form of a lattice which is generally made of expanded silver metal. For their formation, these electrodes are anodically oxidized in an alkaline solution, the resulting degree of oxidation corresponding generally to  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  to  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ . Their capacity expressed in terms of ampere hours is thus below that of electrodes which contain pure  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Moreover, traces of alkali by which the storage life is deleteriously affected may generally be detected in the formed electrodes. Their manufacture is expensive and time-consuming.

It is known that silver oxide plates having good electrochemical properties, but little mechanical strength may also be produced directly from silver oxide, preferably silver (II) oxide, either by compression of the dry silver(II) oxide under a high pressure or via a paste of water and silver oxide.

In the provisionally published Specification of French Patent Applicant No.

2,010,079 there is disclosed a silver oxide electrode for alkaline primary cells which is characterized in that chemically produced silver (II) oxide is applied to at least one side of a compact or porous supporting lattice of metal, preferably structural metal, containing from 0.2 to 10%, and preferably from 0.5 to 3% by weight of a cold-flowing polymer in finely divided form which is resistant to the silver(I) oxide. Electrodes of this kind are produced by introducing

$\text{Ag}_2\text{O}$  of a stoichiometric composition, which may have been produced, for example by the action of  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  upon  $\text{AgNO}_3$ , into a solvent containing a cold-flowing polymer, whereupon the solvent is evaporated, preferably in vacuo, as the suspension is simultaneously maintained in motion in order to prevent disintegration, or segregation of the components of the mixture. The loose powder cake is then crushed and sieved, the material thus obtained is compressed at a pressure of about 0.3 to 1.4 t/sq. cm. (i.e. 30 to 1400 kg/sq. cm.) into electrode form without artificial heating in the presence or absence of a supporting skeleton material.

Nickel or cadmium electrodes may also be produced by the methods hereinbefore described for the manufacture of silver oxide electrodes.

Benzene (gasoline), and aliphatic, aromatic and cyclic hydrocarbons are suitable solvents.

All of the masses thus obtained are inflammable, some being explosively so, and can thus be handled only by taking elaborate precautions.

British Patent Specification No. 1,208,322 also discloses a process for making an electrode for alkaline cells from a mixture of a binding material such as polytetrafluoro-ethylene and powdered silver oxide, but in this case formation of the electrode is not solely by compression, but also by heating so as to cause softening of the bonding material which adheres to the silver oxide particles to form the required composite structure.

It is an object of the invention to provide a method for the manufacture of an electrode for alkaline cells by which method an electrode can be manufactured the mechanical elasticity of which corresponds to or approaches that of sintered electrodes despite the fact that it is neither heated, sintered nor subsequently formed.

It is also an object of the method according to the invention to reduce the accident hazard to a substantial

extent

According to the invention, there is provided a method for the manufacture of an electrode for an alkaline cell, including the steps of mixing dry silver (II) oxide powder and dry polytetrafluoroethylene powder, and subsequently forming the electrode solely by compression by subjecting the mixture, in the presence or absence of supporting skeleton material, to a pressure of from 0.5 to 3.0 t/sq. cm.

The silver (a) oxide is preferably of a stoichiometric composition.

It has been found to be particularly advantageous to admix the dry polytetrafluoroethylene powder with dry silver (II) oxide powder in an amount of from 1 to 10%, preferably from 3 to 5%, by weight of the silver (II) oxide powder. Polytetrafluoroethylene powder of a particle size of from 10 to 50  $\mu$ m is preferably used. The mixture thus obtained is sifted or screened and subsequently compressed in the presence or absence of supporting skeleton material to produce electrodes. Pressure of substantially 1 t/sq. cm. is preferably used. The total amount of the polytetrafluoroethylene powder is advantageously first mixed with a portion, preferably from 5 to 10% of the total amount of the silver (II) oxide powder, the mixture so produced being then mixed with the remainder of the silver (II) oxide powder.

The electrodes may be lined or covered with thin layers of porous or perforated supports, such as nets, fabrics, nail-perforated foils or sintered foils of silver, copper or silver-plated copper. It has been found to be particularly advantageous to use an expanded metal which has been expanded once or twice and in which the electrode mass is (thus) very firmly anchored.

It has been found to be advantageous to admix silver powder and/or silver chips with the AgO powder in order to facilitate checking of the so-called "labouring" of an electrode upon multiple or repeated recharging of a cell.

The behaviour of the electrodes manufactured by the method according to the invention upon discharge at low temperatures is superior to that of the known electrodes in the manufacture of which a cold-flowing polymer serves as binding agent. Moreover, the electrodes produced by the method according to the invention have a considerably longer storage life since a reduction of the electrochemically active metal, i.e. the silver, due to the presence of residual solvent or of an oxidising binder is avoided.

The method according to the invention also facilitates a substantially simplified mass production of the electrodes, since solvents and pasting agents are dispensed with. The expensive processes of drying are thus rendered unnecessary, and the mass and the pressed electrodes produced therefrom afford the advantage of being non-combustible in contrast with electrodes in which the binding agent is a cold-flowing polymer.

The invention is illustrated in the following examples.

#### Example 1

The electrochemically active material, silver oxide, is mixed with polytetrafluoroethylene powder, the mixing being effected dry (that is, in the absence of a solvent or pasting liquid) and the mixture is homogenised by sieving or screening. It has been found to be advantageous to mix the total amount of the polytetrafluoroethylene powder with a portion of the quantity of the electrochemically active material at a high speed mixer, to add the equivalent admixture of silver powder and to subsequently mix the thus obtained primary mixture with the residual amount of the electrochemically active material. The mixture thus obtained is free of lumps and

then homogenised by sieving or screening and loosened or disintegrated and is finally compressed to form the electrode.

#### Example 2

From 900 to 990 grams of dry silver oxide powder, (in this particular Example 960 grams are used), are made up to 1000 grams with dry polytetrafluoroethylene powder and are mixed in such manner that, as described in Example 1, the polytetrafluoroethylene powder is worked with about 10% (96 grams) of the total amount of silver oxide to form a primary mixture which is subsequently admixed with the remainder of the silver oxide. After sieving through a sieve having a mesh width of 1 mm, the mass is then processed for use as compressed electrodes.

For the production of a mixture of compression electrodes according to Examples 1 and 2, masses having very satisfactory compression properties were produced when a PTFE powder of a particle size in the range 10-50 $\mu$ m. (in the Examples, the particle size was 20 $\mu$ m) was used. The electrodes produced therefrom had excellent discharging properties and good mechanical stability.

#### Example 3

From each of the mixtures of silver oxide and polytetrafluoroethylene powder produced in Examples 1 and 2, an amount required for the production of an electrode was taken.

One half of each amount was disposed uniformly (by brushing) in a mould (Pressform) and a supporting skeleton material which had been punched out in the form of an electrode, was then placed in each mould after which the other half of each mixture was added to (brushed into) the corresponding mould. By compressing the filled moulds at a pressure of from 0.5 to 3 t/cm<sup>2</sup> (the particular pressure used in each instance in the present

Example was 1 t/cm<sup>2</sup>, that is 1000 kg/cm<sup>2</sup>), there was obtained in each instance an electrode which not only exhibited good mechanical stability but also very satisfactory flexibility.

#### Example 4

960 grams of a stoichiometric silver oxide

Ag<sub>2</sub>O obtained by the action of potassium persulphate, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, on silver nitrate,

AgNO<sub>3</sub>, are admixed with 40 grams of PTFE powder of a particle size of 20 $\mu$ m as described in Example 1 and 2 and an electrode was produced from the mixture in the manner described in Example 3.

#### WHAT WE CLAIM IS:

1. A method for the manufacture of an electrode for an alkaline cell, including the steps of mixing dry silver (II) oxide powder and dry polytetrafluoroethylene powder, and subsequently forming the electrode solely by compression by subjecting the mixture, in the presence or absence of a supporting skeleton material, to a pressure of from 0.5 to 3.0 t/sq. cm.
2. A method according to Claim 1, in which the silver (II) oxide powder is of a substantially stoichiometric composition.
3. A method according to Claim 1 or Claim 2, in which the amount of the dry polytetrafluoroethylene powder admixed with the dry silver (II) oxide powder constitutes from 1 to 10% by weight of the silver(II) oxide powder.
4. A method according to Claim 3, in which the amount of the dry polytetrafluoroethylene powder constitutes from 3 to 5% by weight of the silver(II) oxide powder.

5. A method according to any preceding claim, in which the dry polytetrafluoroethylene powder has a particle size of from 10 to 50 $\mu$ m.
6. A method according to any preceding claim, in which the pressure employed is substantially 1 t/sq. cm.
7. A method according to any preceding claim, in which particulate silver is also included in the mixture of silver (II) oxide and polytetrafluoroethylene powder.
8. A method according to any preceding claim, in which the polytetrafluoroethylene powder is first mixed with a portion of the silver (II) oxide powder and the mixture so produced is then mixed with the remainder of the silver (II) oxide powder.
9. A method according to Claim 8, in which the polytetrafluoroethylene powder is first mixed with from 5% to 10% of the total amount of the silver(II) oxide powder.
10. A method for the production of an electrode for an alkaline cell, substantially as hereinbefore described with reference to any one of the Examples.
11. A method according to Claim 1, which comprises mixing silver (II) oxide and polytetrafluoroethylene and compressing the mixture, substantially as hereinbefore described.
12. An electrode whenever obtained by the method claimed in any one of the preceding

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

Claims of corresponding document: **GB1419785**

claims.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

H 01 m, 13/00

H 01 m, 43/00

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

21 k9, 13/00

21 k9, 43/00

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2161 373

Aktenzeichen: P 21 61 373.0

Anmeldetag: 10. Dezember 1971

Offenlegungstag: 14. Juni 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für alkalische Zellen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Varta AG, 6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Mardersteig, Hans-Georg, Dipl.-Chem., 6233 Kelheim

DT 2161 373

~~2~~161373

VARTA AKTIENGESELLSCHAFT, 6 Frankfurt/Main

Verfahren zur Herstellung einer Elektrode  
für alkalische Zellen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für alkalische Zellen.

Üblicherweise werden Elektroden mit Silberoxid als elektrochemisch aktiver Masse hergestellt, indem aufgelockerte Strukturen aus elementarem Silber durch Formation in Silberoxid umgewandelt werden.

Dabei kann man entweder unmittelbar Silberpulver sintern oder aber von Silberoxid ausgehen und dieses zunächst als Paste auf einen Träger aufbringen, die Grünlinge danach durch geeignetes Erhitzen thermisch in zusammengesintertes elementares Silberpulver überführen und schließlich nachpressen. Die auf dem Weg über das Silberoxid hergestellten Elektroden lassen sich besser formieren; üblicherweise bestehen somit die Elektroden aus einem Sintergerüst, das als Verstärkung und Stromableiter oft noch ein Gitter, meist aus Silberstreckmetall, enthält. Diese Elektroden werden zur Formierung in alkalischer Lösung anodisch oxidiert, dabei wird meist ein Oxidationsgrad entsprechend etwa einem  $\text{AgO}_{0,7}$  bis  $\text{AgO}_{0,9}$  erreicht. Ihre Kapazität in Amperestunden ist damit im Vergleich mit Elektroden, die reine  $\text{AgO}$  enthalten, geringer. In formierten Elektroden lassen sich weiterhin meist



Alkalireste nachweisen, die sich auf die Lagerfähigkeit ungünstig auswirken. Ihre Herstellung ist teuer und zeitraubend.

Silberoxidplatten mit guten elektrochemischen Eigenschaften, jedoch mit geringer mechanischer Festigkeit, können bekanntermaßen auch direkt aus Silberoxid, vorzugsweise Silber(II)-oxid, entweder durch trockenes Verpressen unter hohen Drucken oder über eine Paste aus Wasser und Silberoxid hergestellt werden.

Aus der FR-OS 2 010 079 ist bereits eine Silberoxidelektrode für alkalische Primärelemente bekannt, die dadurch gekennzeichnet ist, daß zumindest auf einer Seite einer kompakten oder porösen Trägerschicht aus Metall, insbesondere Strukturmetall, chemisch gewonnenes Silber(II)-oxid aufgebracht ist, das 0,2 bis 10 Gew.% bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.%, eines kaltfließenden, gegenüber dem Silber(II)-oxid beständigen, Polymerisates in feinverteilter Form enthält. Eine solche Elektrode wird hergestellt, indem man das beispielsweise durch Einwirkung von  $K_2S_2O_8$  auf  $AgNO_3$  gewonnene stöchiometrisch zusammengesetzte  $AgO$  in ein, ein kaltfließendes Polymerisat enthaltendes Lösungsmittel einträgt, das Lösungsmittel - bevorzugt im Vakuum - abdampft und dabei die Suspension in Bewegung hält, um eine Entmischung zu verhindern. Anschließend zerkleinert und siebt man den lockeren Pulverkuchen; das erhaltene Material wird ohne künstliche Erwärmung - mit oder ohne Stützgerüstmaterial - unter einem Druck von etwa 0,3 bis 1,4 t/cm<sup>2</sup> in Elektrodenform gepreßt.

Mit den bisher beschriebenen Verfahren zur Herstellung einer Silberoxidelektrode werden auch beispielsweise Nickel- oder Cadmiumelektroden hergestellt.

Als Lösungsmittel kommen Benzin oder aliphatische, aromatische und cyclische Kohlenwasserstoffe in Frage. Die so erhaltenen

Massen sind alle brennbar bis explosiv und ihre Handhabung kann nur unter großen Vorsichtsmaßnahmen erfolgen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das die Herstellung einer Elektrode für alkalische Zellen ermöglicht, die ohne gesintert und anschließend formiert zu werden, eine den Sinterelektroden entsprechende mechanische Elastizität aufweist. Gleichzeitig soll durch das erfindungsgemäße Verfahren die Unfallgefahr stark herabgesetzt werden.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die elektrochemisch aktive Masse und Polytetrafluoräthylenpulver trocken miteinander gemischt werden und daß anschließend die Mischung mit oder ohne Stützgerüstmaterial zu einer Elektrode verpreßt wird.

Besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, 1 bis 10 Gew.% Polytetrafluoräthylenpulver, bezogen auf die elektrochemisch aktive Masse, mit dieser trocken zu vermischen. Vorzugsweise wird ein Polytetrafluoräthylenpulver einer Korngröße von 10 bis 50  $\mu$  verwendet. Die so erhaltene Mischung wird gesiebt und anschließend, mit oder ohne Trägergerüstmaterialien, zu Elektroden verpreßt. Erfindungsgemäß wird dabei ein Preßdruck von 0,5 bis 3 t/cm<sup>2</sup> aufgewendet.

Als Ein- oder Auflage für die Elektroden können dünnsschichtige poröse bzw. perforierte Träger, wie Netze, Gewebe, nagelperforierte Folien oder Sinterfolien aus Silber, Kupfer oder versilbertem Kupfer dienen. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von einfach oder doppelt gestrecktem Streckmetall erwiesen, in welchem die Elektrodenmasse sich sehr fest verankert.

Dieses Verfahren eignet sich beispielsweise zur Herstellung von Nickel- oder Cadmium-Elektroden, besonders geeignet ist dieses Verfahren zur Herstellung einer Silber(II)-oxid-Elektrode.

Um die Stromableitung zu verbessern und um insbesondere bei mehrhaltigem Wiederaufladen des Elementes das sogenannte "Arbeiten" der Elektrode besser abfangen zu können, hat es sich als empfehlenswert erwiesen, dem AgO-Pulver noch Silberpulver und/oder Silberspäne zuzusetzen.

Gegenüber den bekannten Elektroden, bei deren Herstellung als Binder ein Kaltpolymerisat verwendet wird, wiesen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Elektroden ein besseres Tieftemperaturverhalten bei der Entladung auf. Außerdem besitzen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Elektroden eine weit bessere Lagerfähigkeit, da eine Reduktion des elektrochemischen aktiven Materials, bedingt durch Reste des Lösungsmittels oder gegebenenfalls des oxidierbaren Binders, entfällt.

Weiterhin ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine erheblich einfachere Masseherstellung, da das Arbeiten mit irgendwelchen Lösungs- oder Anteilsmitteln entfällt. Dadurch entfallen die aufwendigen Trocknungsprozesse und des weiteren hat die Masse und die daraus hergestellten Preßelektroden im Gegensatz zu Elektroden, bei denen kaltfließendes Polymerisat als Bindemittel verwendet wird, den Vorteil, nicht brennbar zu sein.

- Patentsprüche -

309824/0662

BAD ORIGINAL

P a t e n t a n s p r ü c h e

- ① Verfahren zur Herstellung einer Elektrode für alkalische Zellen, dadurch gekennzeichnet, daß elektrochemisch aktive Masse und Polytetrafluoräthylen trocken miteinander gemischt werden und daß anschließend die Mischung mit oder ohne Stützgerüstmaterial zu einer Elektrode verpreßt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 1 bis 10 Gew.% Polytetrafluoräthylenpulver, bezogen auf die elektrochemisch aktive Masse, mit dieser trocken vermischt werden.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemisch aktive Masse mit Polytetrafluoräthylen einer Korngröße von 10 bis 50  $\mu$  trocken vermischt wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung unter einem Druck von 0,5 bis 3 t/cm<sup>2</sup> zu Elektroden verpreßt wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß etwa stöchiometrisch zusammengesetztes Silber(II)-oxidpulver und Polytetrafluoräthylenpulver trocken miteinander gemischt werden.